



ESTUDIO DE LA FASE RUDDLESSEN-POPPER $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$ COMO CÁTODO DE CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Abate Anabella⁽¹⁾

Centro Atómico Bariloche – Instituto Balseiro
Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur e Instituto
de Física del Sur

⁽¹⁾ anabella.abate@uns.edu.ar

RESUMEN

Se estudiaron las propiedades estructurales, eléctricas y electroquímicas a altas temperaturas del compuesto $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$ (LSFCO) perteneciente a la serie Ruddlesden Popper (RP) $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ con $n=3$. Dichas propiedades son interesantes debido a la posibilidad de dicho material en dispositivos electroquímicos como Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC). En el estudio estructural se evaluaron los coeficientes de expansión lineal y volumétrico. Se obtuvo que la expansión a lo largo del eje c solo involucra expansión del bloque perovskita mientras que la capa cloruro de sodio permanece constante. A partir de mediciones transporte eléctrico fue posible proponer un modelo de defectos del compuesto considerando la existencia simultánea de portadores de carga localizados y deslocalizados. Se encontró que la conductividad eléctrica presenta un comportamiento térmicamente activado por un mecanismo de polarones grandes. Finalmente, las mediciones electroquímicas mostraron los mecanismos que tienen lugar durante la reducción de oxígeno en un electrodo de LSFCO. Se compararon los resultados obtenidos para este miembro de la Serie RP de $n=3$ con los reportados para los demás miembros con $n = 1$, $n = 2$ y $n = \infty$.

ABSTRACT

In this work the structural, electrical and electrochemical properties at high temperatures of the Ruddlesden-Popper phase with $n=3$ $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$ (LSFCO) were studied. These properties are interesting in relation with the possibility to use that material in electrochemical devices as Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). The linear and volumetric expansion coefficients were evaluated. The total linear expansion along the c axis mainly affects the perovskite block while the width of the rock salt layers remains stable with temperature. From electrical transport measurements was possible to propose a defect model that includes the presence of both localized and delocalized charge carriers. It was found that the electrical conductivity exhibits behavior thermally activated mechanism for large polaron. Finally, electrochemical measurements showed the mechanisms that take place during the oxygen reduction electrode LSFCO. The results obtained for this member of the RP Series with $n = 3$ were compared with those reported for other members with $n = 1$, $n = 2$ and $n = \infty$.



Lic. Anabella Abate

Anabella Abate nació en Bahía Blanca el 02/08/1989. Licenciada y Magister en Física egresada del Instituto Balseiro, UNCuyo en 2012 y 2013, respectivamente. Actualmente docente de la UNS y becaria doctoral en CONICET. Ganadora del Premio Instituto Sábató en la categoría de Mejor Tesis de Maestría del período 2012 – 2014 por su trabajo "Estudio de la fase Ruddlesden-Popper $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$ como cátodo de celda de combustible de óxido sólido" bajo la Dirección del Dr. Fernando Prado y la Co-Dirección del Dr. Alberto Caneiro.

INTRODUCCIÓN

El estudio de nuevos materiales para cátodo con el fin de mejorar el rendimiento electroquímico de las *Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)* ha constituido un desafío para la investigación en los últimos años [1, 2]. Para ello se requieren materiales de cátodos que sean termodinámicamente estables en las condiciones de operación de las SOFC ($T > 500^{\circ}\text{C}$ y atmósferas oxidantes), como también alta actividad catalítica para la reducción de oxígeno y buena compatibilidad térmica y química con el resto de los componentes [2].

En la búsqueda de nuevos materiales, los conductores mixtos han atraído la atención de la comunidad científica dado que presentan conductividad electrónica e iónica simultáneamente, aumentando notablemente la actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno que ocurre en el cátodo de una SOFC [1, 2]. Dentro de esta familia se encuentra la serie de fases Ruddlesden-Popper es descrita por la fórmula general $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, donde A es un lantánido o alcalino térreo y B es un metal de transición. El valor de n representa la cantidad de capas tipo perovskita ABO_3 que se alternan entre las capas tipo cloruro de sodio (ClNa) a lo largo del eje c , donde n puede tomar los valores 1, 2, 3... ∞ convirtiéndose en la fase perovskita para $n = \infty$, siendo nulo el número de capas tipo ClNa.

Los miembros de la serie RP con $n = 2$, de composición $(\text{Sr}, \text{La})_3(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_7$, toleran un amplio rango de no estequiometría de oxígeno sin presentar transiciones de fase, mostrando así una mejor estabilidad termodinámica que las perovskitas de Fe-Co [3]. Sin embargo, estos compuestos son inestables en aire a temperatura ambiente en presencia de humedad [4].

El objetivo de este trabajo es determinar las propiedades estructurales, eléctricas y electroquímicas del compuesto $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$ (LSFCO) que pertenece a la serie RP con $n=3$, ver Fig 1. Recientemente, estudios mostraron la estabilidad estructural del LSFCO sin transformaciones en el rango de temperaturas $20 \leq T \leq 900^{\circ}\text{C}$ y de presión parcial de oxígeno $10^{-6} < p\text{O}_2 < 1$ atm. Sin embargo, en la bibliografía no hay trabajos que

estudien las propiedades físico-químicas en el rango de temperaturas $500 \leq T \leq 800^{\circ}\text{C}$, las cuales convertirían al LSFCO un candidato sumamente atractivo para aplicaciones electroquímicas de altas temperaturas, tanto como cátodo de SOFC como en membranas de separación de oxígeno [5, 6].

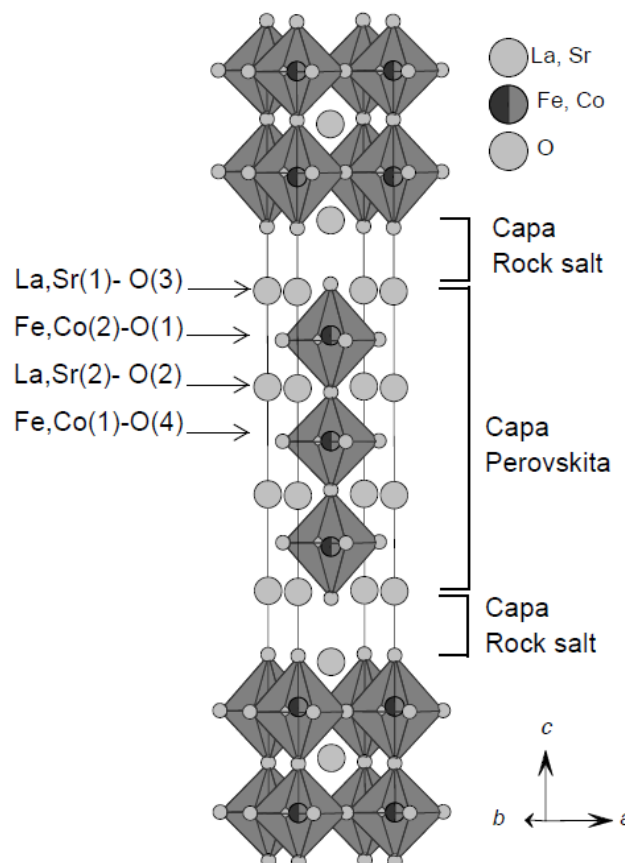


Figura 1. Estructura cristalina de LSFCO perteneciente a las fases de Ruddlesden-Popper con $n = 3$.

En este trabajo se propone determinar el comportamiento de la estructura cristalina, incluyendo la estructura de defectos, la conductividad eléctrica y la respuesta electroquímica del LSFCO, lo cual permitirá evaluar el efecto de cada una de estas propiedades en el rendimiento del LSFCO como material de electrodo.

MÉTODO EXPERIMENTAL

El compuesto LSFCO fue preparado por el método de reacción de estado sólido. Se

mezclaron los materiales de partida La_2O_3 , SrCO_3 , Fe_2O_3 y Co_3O_4 . El material resultante fue calcinado a 1000°C durante 12h. Los polvos así obtenidos son prensados y sometidos a un tratamiento térmico a 1400°C por 24 h en aire y luego son enfriados lentamente a $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Utilizando un difractómetro Philips PW 1700 con radiación $\text{CuK}\alpha$ y monocromador de grafito fue posible realizar el seguimiento de la evolución de la reacción química en estado sólido tras cada recocido. Las reflexiones de Bragg fueron indexadas de acuerdo con el grupo espacial de simetría tetragonal $I4/mmm$.

La caracterización estructural del LSFCO se realizó a partir de mediciones de difracción de neutrones *in situ* a altas temperaturas en el rango $20 \leq T \leq 900^\circ\text{C}$ en aire. Dichas mediciones se realizaron en el ILL Institute Laue Langevin, Grenoble, Francia. Se utilizó un difractómetro de polvos D2B. Para las medidas de altas T las muestras se montaron sobre un portamuestra de cuarzo con un sistema calefactor que permitió coleccionar datos a altas T en aire. Los refinamientos estructurales se realizaron con el programa FullProf [7], utilizando el método Rietveld [8]. Los resultados de los refinamientos se compararon con mediciones de expansión volumétrica en un dilatómetro.

Las caracterización eléctrica a altas temperaturas ($400 \leq T \leq 900^\circ\text{C}$) y a diferentes presiones parciales de oxígeno ($10^{-5} < p\text{O}_2 < 1$ atm) se realizó a partir de mediciones de conductividad eléctrica por el método de cuatro puntas, con corriente constante de $I = 20$ mA. Para controlar y sensar las distintas presiones parciales de oxígeno se utilizó un sistema electroquímico de bomba-sensor de oxígeno. Además, se realizaron mediciones de contenido de oxígeno (10^{-8}) a partir de yodometría para así relacionar los resultados de conductividad eléctrica con el contenido de oxígeno a distintas temperaturas. De esta manera fue posible comparar los resultados experimentales con un modelo de defectos que considera la existencia simultánea de portadores de carga localizados y deslocalizados.

La caracterización electroquímica del LSFCO como cátodo de SOFC se realizó a partir de mediciones de espectroscopía de

impedancia electroquímica (EIS) en un potenciostato autolab PGSTAT-30 (EcoChemie) acoplado a un módulo generador y medidor de frecuencias FRA2, que permite trabajar en un rango de frecuencias entre 0.1 mHz y 1 MHz. Los espectros de impedancia se midieron en isoterma (600 y 700°C) en función de la $p\text{O}_2$, $10^{-5} \leq p\text{O}_2 \leq 0,209$ (aire) atm y utilizando Ar como gas portador. Para ello se fabricó una celda simétrica electrodo/electrolito/electrodo con LSFCO como electrodo y con electrolito de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO). Los materiales estudiados fueron depositados sobre ambas caras del electrolito por spin coating.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización estructural

Refinando la estructura cristalina utilizando el Método Rietveld se encontraron vacancias de oxígeno principalmente en el sitio cristalográfico O(4), ($4c$: $0,1 \quad /2,0$) correspondiente a las posiciones ecuatoriales de los octaedros del centro de las capas tipo perovskita y aumentan con la temperatura hasta 0.26 por fórmula unidad a $T = 900^\circ\text{C}$. Estos resultados fueron compatibles con los obtenidos a partir de titulación yodométrica.

En la Fig. 2(a), se muestra la expansión de los parámetros de red a , c con el incremento de la temperatura en aire. A partir de la variación de dichos parámetros fue posible determinar el coeficiente de expansión lineal

$\alpha_c = 34,1(5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a lo largo del eje c . En la Figura 2(b), se observa como se incrementa el volumen V de la celda unidad tetragonal con la temperatura, donde los puntos son los obtenidos a partir del refinamiento por el Método Rietveld, y la línea continua son mediciones de dilatometría. De estos resultados fue posible evaluar el coeficiente de expansión volumétrica $\alpha_v/3 = 26,4(5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

También se estudió la evolución de los espesores de los bloques tipo perovskita, d_p y la capa tipo cloruro de sodio d_{rs} con la temperatura, como puede verse en la Figura 3. La variación de las distancias características d_p y d_{rs} con la temperatura muestran que la capa tipo perovskita es la que absorbe la expansión a lo largo del eje c , mientras que el espesor de

la capa tipo cloruro de sodio permanece constante. Resultados similares se encontraron en el compuesto $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$ correspondiente a la serie de fases $n = 2$

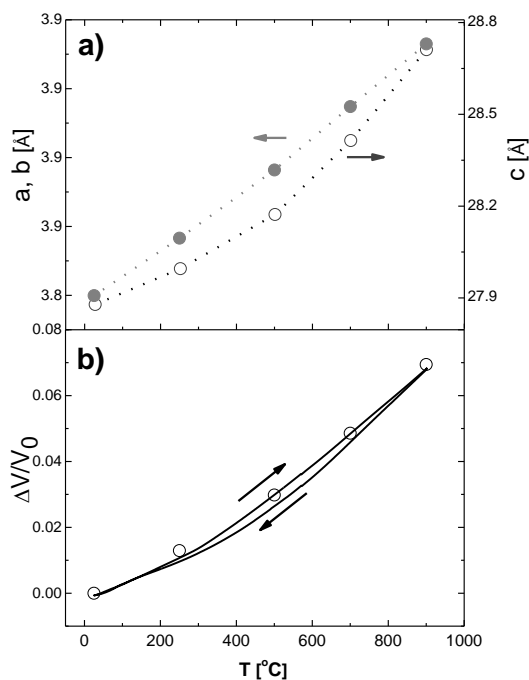


Figura 2. a) Expansión de los parámetros de red con la temperatura. **b)** Cambio relativo de $\Delta V/V_0$ en función de la temperatura obtenido por dilatometría (línea continua), donde los círculos vacíos son los valores obtenidos a partir del refinamiento de los datos de neutrones.

El análisis de las distancias de enlace y el área que ven los iones oxígeno permitió proponer una trayectoria de migración de oxígeno a lo largo de las aristas de los octaedros Fe/CoO_6 del centro de la capa perovskita.

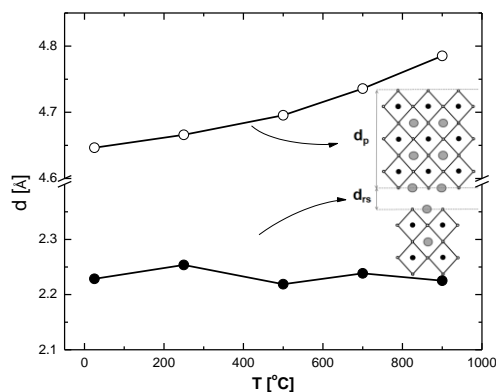


Figura 3. Expansión de los bloques tipo perovskita y cloruro de sodio a lo largo del eje c .

Caracterización eléctrica

En la Fig. 4, se observa que la pendiente de las curvas $\log(\sigma T^{1/2})$ vs. $\log(p\text{O}_2)$ es positiva, lo cual indica la existencia de portadores de carga tipo p (huecos-electrón). Para analizar el valor obtenido para la pendiente de $1/7$, se propuso un modelo de defectos que considera la existencia simultánea de portadores de carga localizados y deslocalizados.

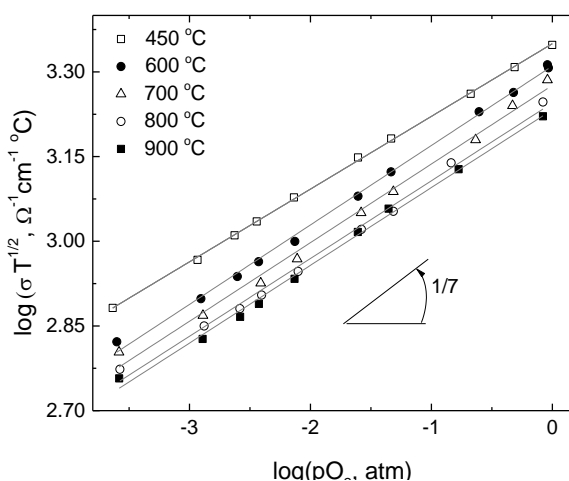
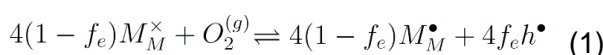


Figura 4. Dependencia de la conductividad eléctrica con la $p\text{O}_2$, $\log(\sigma T^{1/2})$ vs. $\log(p\text{O}_2)$ entre $450 \leq T \leq 900$ °C.

Desarrollando el modelo propuesto en la ecuación 1 se encontró que [9]

$$\sigma_p^{Total} = K \frac{1}{T^{1/2}} e^{-\frac{E_f}{K_B T}} p\text{O}_2^{1/6} \quad (2)$$

donde K es una constante.

El valor de la pendiente de $\log(\sigma T^{1/2})$ vs. $\log(p\text{O}_2)$ del modelo de defectos propuesto de portadores de carga localizados y huecos deslocalizados es de $1/6$, cercano al experimental de $1/7$.

A partir de las mediciones yodometrías se encontró la relación entre la conductividad eléctrica y el contenido de oxígeno a distintas temperaturas.

En la Figura 5 se graficaron los datos experimentales de $\ln(\sigma T^{1/2})$ vs. T^{-1} a contenido de oxígeno $10 - \delta$ constante. De las pendientes

de estas curvas es posible estimar la energía de formación E_f de los polarones grandes. Los valores obtenidos de E_f son similares a los encontrados en el compuesto $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{6+\delta}$ perteneciente a la serie RP con $n = 2$, los cuales varían entre $0,02 \leq E_f \leq 0,25$ eV [10].

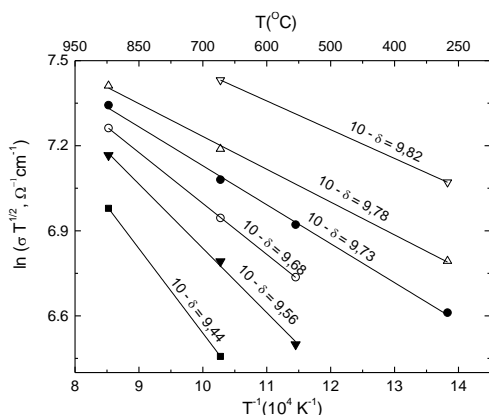


Figura 5. Regresiones lineales de $\ln(\sigma T^{1/2})$ vs. T^{-1} para distintos valores de contenido de oxígeno $10 - \delta$ constantes para el compuesto LSCFO.

Caracterización electroquímica

En los espectros de impedancia pudieron distinguirse dos arcos en el plano de Nysquist: uno en el rango de altas frecuencias (AF) y otro a bajas frecuencias (BF). La región de alta frecuencia fue ajustada con un elemento de impedancia Warburg (R_{AF}), mientras que la región de baja frecuencia fue reproducida con una resistencia paralela a un elemento de fase constante (R_{BF}), como muestra la Figura 6.

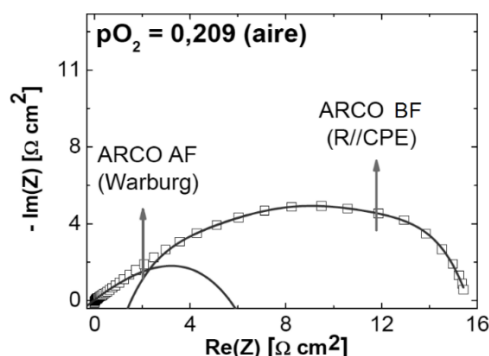


Figura 6. Espectro típico de EIS donde se muestran los arcos de AF y BF.

Los resultados obtenidos para el LSCFO ($n = 3$ de la serie RP) se compararon valores de la literatura reportados para los otros miembros de la serie. El miembro $n = 1$ es el compuesto

$\text{Na}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, el $n=2$ es el compuesto $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{6+\delta}$ y el $n = \infty$ es la perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3+\delta}$. En todos los casos los compuestos fueron sintetizados por el método de reacción de estado sólido y las mediciones también se realizaron en celdas simétricas con electrolito de CGO [11, 12, 13].

En la Fig. 7 puede verse que las regresiones lineales de las curvas R_{AF} vs. $\log(pO_2)$ para $T = 600$ y 700 °C dan como resultado una pendiente de $n=-1/4$. Los valores de capacidad C de la contribución AF varían entre $0.1 - 1$ Fcm⁻² los cuales se corresponden con el proceso de difusión de iones O^{2-} en el interior del sólido por un mecanismo de vacancias de oxígeno. Para otras fases de la serie Ruddlesden Popper, con $n=1$, $\text{Na}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ y $n=2$ $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{6+\delta}$ se encontraron pendientes similares ($n = -1/4$) como también muestra la Figura 7 aunque los valores de capacidad varían entre $1 \times 10^{-2} \leq C \leq 5 \times 10^{-2}$ Fcm⁻², los cuales son representativos de procesos superficiales. Por ello, en ambos casos concluyen que el proceso limitante es difusión en el interior del sólido colimitado con transferencia de carga [10, 11].

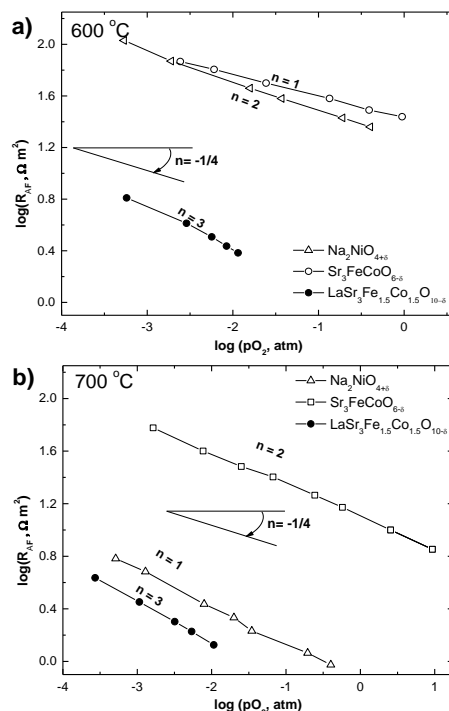


Figura 7. Variación de la resistencia de polarización con la pO_2 en el rango de altas frecuencias: **a)** $T = 600$ °C y **b)** 700 °C, donde en ambas figuras la pendiente permanece constante en $n = -1/4$ para los miembros de la serie RP con $n = 1$, $n = 2$ y $n = 3$.

En el rango de las bajas frecuencias, de acuerdo a la literatura, si el mecanismo limitante fuera difusión del gas oxígeno en la fase gaseosa, la dependencia de la resistencia de polarización, R_{BF} , con la pO_2 sería $R_{diff} \propto pO_2^{-1}$, mientras que si el mecanismo es adsorción disociativa, la dependencia de R_{BF} con la pO_2 sería $R_{ads} \propto pO_2^{-1/2}$ [14].

En las Figuras 8a y 8b, se muestra la dependencia de los valores de R_{BF} en función del $\log(pO_2)$ a $T = 600$ y 700 °C, respectivamente.

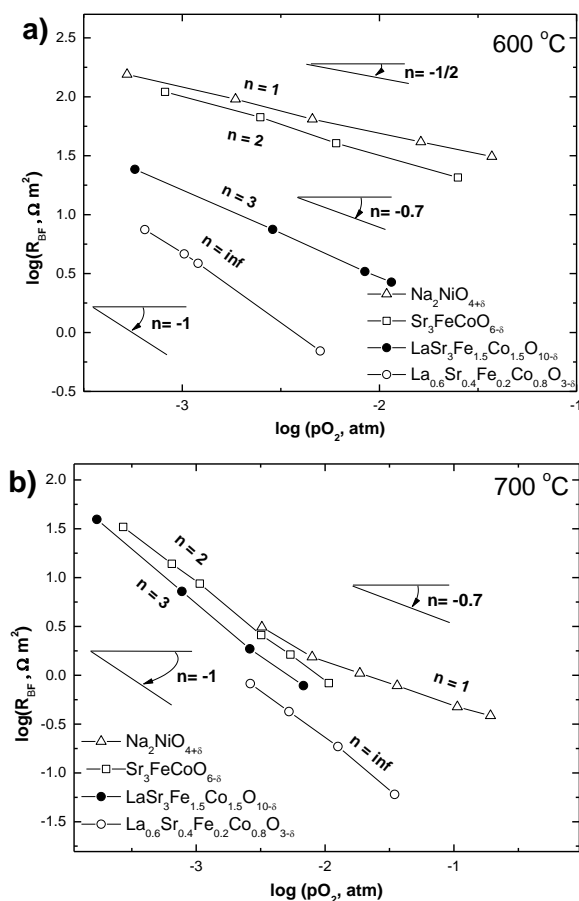


Figura 8. Dependencia de los valores de R en el rango de baja frecuencia: **a)** $T = 600$ °C y **b)** $T = 700$ °C en función de la pO_2 . Se ve que la pendiente para el LSFCO varía de -0.7 a -1 con el aumento de la temperatura.

Puede observarse que para el LSFCO la pendiente de estas curvas varía desde 0.7 a $T = 600$ °C hasta -1 a $T = 700$ °C. Como el valor de pendiente -0.7 es intermedio entre -0.5 y -1, puede decirse que la contribución a BF describe un proceso colimitado por la

adsorción disociativa y difusión en la fase gaseosa del electrodo. Además, los valores de la capacitancia C en las componentes varían entre $1 \times 10^{-2} \leq C \leq 1$ Fcm^{-2} , que se encuentran entre los correspondientes a difusión en fase gaseosa y adsorción disociativa.

A bajas frecuencias a $T = 700$ °C la pendiente del LSFCO toma el valor de -1, lo cual permite concluir que el arco a BF corresponde a la difusión de O_2 en la fase gaseosa del electrodo.

Resultados similares se observan para los demás miembros de la serie RP. En la Figura 8 a puede verse como a $T=600$ °C la pendiente de R_{BF} vs. $\log(pO_2)$ cambia de -0.5 para el primer miembro de la serie RP a -1 para la perovskita ($n=\infty$). Dicha variación se corresponde con un cambio de procesos de adsorción disociativa a difusión en la fase gaseosa del electrodo. Resultados similares se muestran en la Figura 8b a $T = 700$ °C.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudiaron las propiedades estructurales, eléctricas y electroquímicas de altas temperaturas del compuesto $LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-8}$ (LSFCO) perteneciente a la serie de fases de Ruddlesden-Popper $n=3$.

El estudio estructural a partir de difracción de neutrones *in situ* en aire indicó la presencia de las vacancias de oxígeno principalmente en el sitio cristalográfico O(4) (4c: 0,1/2,0) correspondiente a las posiciones ecuatoriales de los octaedros del centro de la capas tipo perovskita. Estos resultados fueron compatibles con los obtenidos a partir de titulación yodométrica. Por otra parte, se determinaron los coeficientes de expansión lineal y volumétrica del análisis de la variación de los parámetros de red con la temperatura. Se encontró que la expansión volumétrica obtenida de los ajustes concuerda con mediciones de dilatometría.

Se evaluó la conductividad eléctrica y se relacionaron dichos resultados con mediciones de yodometría a bajas pO_2 y altas temperaturas. Los resultados experimentales fueron comparados con un modelo de defectos que considera la existencia simultánea de



portadores de carga localizados y deslocalizados. Se encontró que la conductividad eléctrica presenta un comportamiento térmicamente activado por un mecanismo de polarones grandes, de los cuales fue posible estimar su energía de formación en función del contenido de oxígeno.

Finalmente, se estudió el mecanismo de reducción de oxígeno a partir de mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica en celdas simétricas con electrodos de LSFCO y electrolitos de GCO.

Se realizaron medidas en isotermas a 600 y 700 °C en función de la pO_2 . A partir del análisis de estos datos se obtuvo que a altas frecuencias predomina la difusión de vacancias de oxígeno en el interior del sólido. A bajas frecuencias se encontró que las etapas limitantes son una convolución de adsorción disociativa de oxígeno y difusión de oxígeno en la fase gaseosa. A medida que aumenta la temperatura y disminuye la pO_2 esta última contribución se separa, dominando a bajas frecuencias únicamente la difusión de oxígeno en la fase gaseosa. Se compararon estos resultados con los reportados para los demás miembros de la serie RP con $n=1$, $n=2$ y $n=\infty$.

REFERENCIAS

- [1] Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability, Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, Journal of Power Sources. 182, (2008), 400-412.
- [2] Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, O. Yamamoto, Electrochimica Acta. 45, (2000), 2423-2435.
- [3] S.E. Dann, M.T. Weller, D.B. Curie, J. Solid State Chem., 97 (1992), 179-185
- [4] Recent Research Developments in Materials Science and Engineering, F. Prado, A. Manthiram, S.G. Pandalai, Transworld Research Network, Trivandrum, India (2002).
- [5] T. Armstrong, F. Prado, A. Manthiram, Solid State Ionics 140 (2001). 89-96.
- [6] K. T. Lee, A. Manthiram, Chem. Mater. 18, (2006), 1621-1626.
- [7] The Rietveld method, R.A. Young, IUCr monographs on crystallography 1st ed., Oxford University, 1993.
- [8] Recent developments of the program FullProf-2000, J. Rodríguez-Carvajal Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter. 26, (2001), 12-19.
- [9] Estudio de la fase $LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$ como cátodo de celdas de combustible de óxido sólido, A. Abate, Tesis de Maestría Instituto Balseiro, Bariloche, (2013).
- [10] F. Prado, L. Mogni, G.J. Cuello, A. Caneiro, Solid State Ionics 178, (2007), 77-82.
- [11] Estudio de reacción de electrodo de compuestos $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln: La, Pr y Nd) y reactividad con diferentes electrolitos, Instituto Balseiro, Bariloche, (2013).
- [12] N. Grunbaum, L. Dessemond, J. Fouletier, F. Prado, L. Mogni, A. Caneiro, Solid State Ionics 180, (2009), 1448-1452.
- [13] L. Mogni, N. Grunbaum, F. Prado, A. Caneiro, J. Electrochem. Soc., Vol. 158, (2011), 202-207.
- [14] S.B. Adler. Chem. Rev., 104 (2004) 4791.